

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **06-264199**(43)Date of publication of application : **20.09.1994**

(51)Int.Cl.

**G22C 45/10**(21)Application number : **05-051964**(71)Applicant : **MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
UNITIKA LTD  
TEIKOKU PISTON RING CO LTD**(22)Date of filing : **12.03.1993**(72)Inventor : **MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
AMITANI KENJI  
NISHIYAMA NOBUYUKI  
YOSHII ISAMU****(54) TI SERIES AMORPHOUS ALLOY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To develop a Ti series amorphous alloy having a supercooled soln. range with a wide temp. width and excellent in strength by adding a specified amt. of Fe, Co or the like to a Ti-Cu-Ni series alloy having a specified compsn. and rapidly solidifying it from the molten state.

**CONSTITUTION:** The molten metal of a Ti alloy having a compsn. expressed by the formula;  $Ti_{100-X-Y-Z}Cu_XNi_YM_Z$  (wherein M denotes one or two kinds of Fe and Co, and as for X, Y and Z, by atomic %,  $5 \leq X \leq 40$ ,  $0 \leq Y \leq 40$ ,  $2 \leq Z \leq 40$  and  $30 \leq X+Y+Z \leq 70$ ) is melted in an atmosphere of an inert gas such as Ar and is sprayed on the surface of a roll made of Cu rotating at a high speed, which is rapidly cooled and solidified to form a Ti alloy thin film having an amorphous structure on the surface of a roll made of Cu. Thus, the objective amorphous Ti series alloy having high strength of  $\geq 1200\text{MPa}$  and a wide supercooled soln. range of  $\geq 50^\circ\text{C}$  can be obt'd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-264199

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 45/10

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-51964

(22) 出願日 平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 592039196

増本 健

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

(71) 出願人 592039200

井上 明久

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ti系非晶質合金

(57) 【要約】

【目的】 過冷却液体領域の広い温度幅を有し、かつ、実用に耐えうる強度を有するTi系非晶質合金材料を提供する。

【構成】 式： $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$

〔式中、MはCoおよびFeよりなる群から選択される1種または2種の元素、x、yおよびzは、それぞれ、原子%を表し、 $5 \leq x \leq 40$ 、 $0 \leq y \leq 40$ 、 $2 \leq x \leq 40$ および $30 \leq x+y+z \leq 70$ を満足する〕で示される組成を有する非晶質合金。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$ 

【式中、MはCoおよびFeよりなる群から選択される1種または2種の元素、x、yおよびzは、それぞれ、原子%を表し、 $5 \leq x \leq 40$ 、 $0 \leq y \leq 40$ 、 $2 \leq x \leq 40$ および $30 \leq x+y+z \leq 70$ を満足する】で示される組成を有する非晶質合金。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、広い過冷却液体領域を有する強度特性に優れたTi系非晶質合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】溶融状態の合金を急冷することにより薄帯状、フィラメント状、粉粒体状等、種々の形状を有する非晶質金属材料が得られることはよく知られている。非晶質金属薄帯は、片ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法等の方法によって容易に製造できるので、これまでにFe系、Ni系、Co系、Pd系、Cu系あるいはZr系合金について数多くの非晶質金属薄帯や細線が得られている。しかし、前記した製造法によって作製できる非晶質合金の形状は薄帯や細線に限られており、それらを用いて最終製品形状へ加工することも困難なことから、工業的にみてその用途がかなり限定されていた。

【0003】一方、非晶質合金を加熱すると特定の合金系では結晶化せずに過冷却液体となり、急激な粘性低下を示すことが知られており、例えばZr-Al-Cu非晶質合金では、結晶化せずに過冷却液体として存在できる温度域が120℃程度であることが知られている[Met. Trans. JIM, Vol. 32 (1991)、1005頁参照]。このような過冷却液体状態では、合金の粘性が低下しているために閉塞鋳造などの方法により任意形状の非晶質合金成形体を作製することが可能であり、非晶質合金からなる歯車なども作製されている(日刊工業新聞1992年11月12日参照)。したがって、広い過冷却液体領域を有する非晶質合金は、優れた加工性を備えていると言える。このような過冷却液体領域を有する非晶質合金の中でも、Ti-Ni-Cu合金は50℃以上の過冷却液体領域の温度幅を有し、耐食性に優れるなど実用性の高い非晶質合金とされていた[第110回日本金属学会講演概要(1992)、273頁参照]。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述したTi-Ni-Cu非晶質合金は、50℃以上の過冷却液体領域の温度幅を有し、耐食性に優れるなどの種々の特性を備えているものの、強度は引張り強度で最高1000MPa程度であり、Ti-6wt%Al-4wt%V等の実用Ti系合金に比べて強度が低く、実用に耐えうる強度を有しているとは言えなかった。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、これらの現状に鑑みて、過冷却液体領域の広い温度幅を有し、かつ、実用に耐えうる強度を有するTi系非晶質合金材料を提供することを目的として鋭意検討を行った結果、特定の組成を有するTi-Cu-Ni系に特定量のFeまたはCoよりなる群から選択される1種または2種の元素を添加した合金を溶融し、液体状態から急冷固化させることにより、過冷却液体領域の広い温度幅を有し、かつ、実用に耐えうる強度を有するTi系非晶質合金が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、式： $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$ 

【式中、MはCoおよびFeよりなる群から選択される1種または2種の元素、x、yおよびzは、それぞれ、原子%を表し、 $5 \leq x \leq 40$ 、 $0 \leq y \leq 40$ 、 $2 \leq x \leq 40$ および $30 \leq x+y+z \leq 70$ を満足する】で示される組成を有する非晶質合金を要旨とするものである。

【0007】本発明のTi系非晶質合金において、Cuの含有量は5原子%以上40原子%以下、好ましくは10原子%以上30原子%以下である。Cu含有量が5原子%未満であると過冷却液体領域を示さず、過冷却液体状態における加工性が悪化する。一方、Cu含有量が40原子%を越えると、非晶質合金の強度が低下して1000MPa以上の強度を有するものが得られない。

【0008】Niの含有量は40原子%以下、好ましくは10原子%以上30原子%以下である。Ni含有量が40原子%以上であると、過冷却液体領域を示さず、過冷却液体状態における加工性が悪化する。

【0009】FeおよびCoよりなる群から選択される1種または2種の元素は、実用に供するための強度を得るために必要不可欠な元素であり、その含有量は2原子%以上40原子%以下、好ましくは5原子%以上30原子%以下である。含有量が2原子%未満であると、非晶質合金の強度が低下して1000MPa以上の強度を有するものが得られない。含有量が40原子%を越えると、過冷却液体領域を示さず、過冷却液体状態における加工性が悪化して実用に供することができない。

【0010】さらに、本発明においては、CuおよびNiと、FeまたはCoよりなる群から選択される1種または2種の元素の合計の含有量は30原子%以上70原子%以下であることが必要である。これらの元素の合計含有量が30原子%未満あるいは70原子%を越える場合には、液体状態から急冷固化しても非晶質合金が得られない。

【0011】本明細書中、「過冷却液体領域」とは、昇温速度20K/分～40K/分で示差走査熱量分析を行うことにより得られるガラス転移温度(Tg)と結晶化温度(Tx)の差(Tx-Tg)で定義されるものであり、本発明の非晶質合金は50℃以上の過冷却液体領域の温度幅を有する。

3

【0012】本発明のTi系非晶質合金は、熔融状態から種々の方法で冷却固化させることにより得ることができるが、例えば、単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法、高圧ガスアトマイズ法等の生産性に優れた液体急冷法を用いることが望ましい。本発明においてこれらの製造法を用いる場合、従来公知の各製造法で用いられている製造条件により容易に作製することができる。例えば、代表的な単ロール法においては、合金を、石英管中、アルゴン雰囲気下で熔融した後、孔径0.1mm～1.0mmの石英製ノズルを用い、真空またはアルゴン雰囲気下、1000～4000rpmで回転している直径20cm程度の銅ロール上に噴出圧0.1～1.0kg/cm<sup>2</sup>で噴出し、急冷凝固させることにより得ることができる。

【0013】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例1～15および比較例1～7

表1に示す各種組成からなる合金を、石英管中、アルゴン雰囲気下で熔融した後、孔径0.5mmの石英製ノズル

4

を用い、アルゴン雰囲気下、3000rpmで回転している直径20cm程度の銅ロール上に噴出圧0.3kg/cm<sup>2</sup>で噴出し、急冷凝固させて、幅3mm、厚さ30μmの連続した急冷薄帯を作製した。

【0014】次に、作製したこれらの薄帯の組織（非晶質相の同定）、強度および過冷却液体領域の温度幅を測定した。その結果を表1に示す。組織については、X線回折法により非晶質相特有のハローパターンが得られた状態を非晶質と判定し、非晶質と結晶質が混在する状態を結晶質と判定した。強度は、インストロン型引張試験機を用い、長さ30mmの急冷薄帯を4.2×10<sup>-4</sup>の歪速度で引張試験を行うことにより求めた。過冷却液体領域の温度幅は、昇温速度40K/分で示差走査熱量分析により得られるガラス転移温度（T<sub>g</sub>）と結晶化温度（T<sub>x</sub>）の差（T<sub>x</sub>－T<sub>g</sub>）を測定することにより求めた。

【0015】

【表1】

	合金組成 (原子%)	組織	引張強度 (MPa)	過冷却液体領域 の温度幅(K)
実施例 1	Ti <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>15</sub> Co <sub>2</sub>	非晶質	1300	51
実施例 2	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>15</sub> Co <sub>5</sub>	非晶質	1450	51
実施例 3	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub> Ni <sub>15</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1420	55
実施例 4	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>30</sub>	非晶質	1450	55
実施例 5	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>40</sub>	非晶質	1400	52
実施例 6	Ti <sub>55</sub> Cu <sub>5</sub> Ni <sub>20</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1450	51
実施例 7	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>20</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1400	54
実施例 8	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1400	58
実施例 9	Ti <sub>45</sub> Cu <sub>40</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>5</sub>	非晶質	1300	55
実施例 10	Ti <sub>55</sub> Cu <sub>25</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1400	52
実施例 11	Ti <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1350	56
実施例 12	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1350	53
実施例 13	Ti <sub>45</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>40</sub> Co <sub>5</sub>	非晶質	1300	51
実施例 14	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub> Ni <sub>15</sub> Co <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub>	非晶質	1400	53
実施例 15	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub>	非晶質	1500	55
比較例 1	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub>	非晶質	960	55
比較例 2	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Co <sub>45</sub>	非晶質	1200	— *
比較例 3	Ti <sub>57</sub> Cu <sub>5</sub> Ni <sub>20</sub> Co <sub>10</sub>	非晶質	1250	—
比較例 4	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>45</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>5</sub>	非晶質	900	51
比較例 5	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>45</sub> Co <sub>5</sub>	非晶質	1250	—
比較例 6	Ti <sub>25</sub> Cu <sub>55</sub> Ni <sub>30</sub> Co <sub>10</sub>	結晶質	800	—
比較例 7	Ti <sub>75</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>5</sub>	結晶質	900	—

\* : 過冷却液体領域を示さない(結晶質のものは測定せず)

【0016】表1より明らかなように、実施例1～15の非晶質合金は1200MPaを越える強度を有しかつ50℃以上の広い過冷却液体領域の幅を有する。これに対し、比較例1の非晶質合金はCoを含有しないため、1000MPa以下の強度しか得られない。比較例2の非晶質合金はCo含有量が40原子%を越えているため、過冷却領域を示さず、過冷却状態を利用した加工ができない。比較例3の非晶質合金はCu含有量が5原子%未満であるため、過冷却領域を示さず、過冷却状態を利用した加工ができない。比較例4の非晶質合金はCu含有量が40原子%を越えているため、1000MPa以下の強度しか得られない。比較例5の非晶質合金はN

i含有量が40原子%を越えているため、過冷却領域を示さず、過冷却状態を利用した加工ができない。比較例6および比較例7の非晶質合金は、それぞれ、Cu、NiおよびCoの含有量が70原子%を越えているあるいは30原子%未満であるため、液体状態から急冷固化しても非晶質合金が得られない。

【0017】

【発明の効果】本発明のTi系非晶質合金は1200MPaを越える高強度および50℃以上の広い過冷却液体領域の幅を有するため、閉塞鑄造等の過冷却液体を利用した加工法により、任意の形状で強度が現状のTi基実用合金と同等以上の高強度Ti系非晶質合金を提供すること

ができる。

---

フロントページの続き

(71)出願人 000215785

帝国ピストンリング株式会社

東京都中央区八重洲1丁目9番9号

(72)発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東

北大学金属材料研究所内

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東

北大学金属材料研究所内

(72)発明者 網谷 健児

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(72)発明者 西山 信行

東京都中央区八重洲1丁目9番9号 帝国  
ピストンリング株式会社内

(72)発明者 吉井 勇

宮城県仙台市宮城野区清水沼2丁目13-22